

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2004188258 A**

(43) Date of publication of application: **08.07.04**

(51) Int. Cl

B01J 19/24
B01J 19/00
B01J 23/80

(21) Application number: **2002356501**

(71) Applicant: **NOK CORP**

(22) Date of filing: **09.12.02**

(72) Inventor: **MIZUTA HIROKATA**

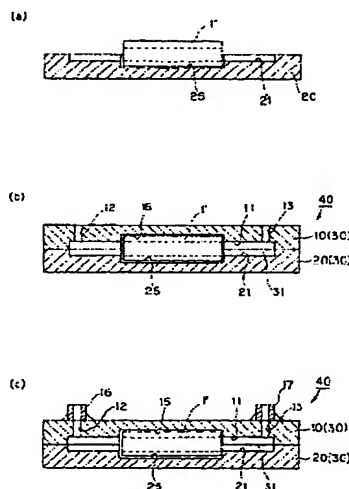
(54) **MICROREACTOR**

COPYRIGHT: (C)2004,JPO&NCIPI

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a microreactor provided with a precise passage structure as a place for the catalytic reaction of a small amount of a sample and capable of being easily manufactured.

SOLUTION: A catalyst-carrying porous tube 1' is placed in the wide-diameter part 25 of the groove 21 of a second substrate 20, a first substrate 10 and the second substrate 20 are combined together in a manner that the groove 11 of the first substrate 10 and the groove 21 of the second substrate 20 are opposed to each other to assemble a base member 30, whereupon the semicircular grooves 11 and 21 formed on the surfaces of the substrates 10 and 20 form one circular passage 31. As a result, by a simple step of placing the catalyst-carrying porous tube 1' in the groove formed in the substrate 20 and combining both substrates, the microreactor 40 having a passage passing from a hole 12 to a hole 13 and provided with the porous tube 1' (a porous ceramic hollow fiber membrane) in its middle is accomplished.



(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-188258

(P2004-188258A)

(43) 公開日 平成16年7月8日(2004.7.8)

(51) Int.Cl.⁷

B01J 19/24

B01J 19/00

B01J 23/80

F1

B01J 19/24

B01J 19/00

B01J 23/80

A

321

M

テーマコード(参考)

4G069

4G075

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願2002-356501(P2002-356501)

(22) 出願日

平成14年12月9日(2002.12.9)

(71) 出願人 000004385

N O K 株式会社

東京都港区芝大門1丁目12番15号

(74) 代理人 100085006

弁理士 世良 和信

(74) 代理人 100106622

弁理士 和久田 純一

(72) 発明者 水田 裕賢

茨城県つくば市和台25番地 エヌオーケー株式会社内

Fターム(参考) 4G069 AA03 AA08 AA11 BA01B BC31B

BC35B CC25 EA06 FA02 FB14

FB36

4G075 AA02 AA62 BA10 CA54 DA02

EB50 FA14 FB04

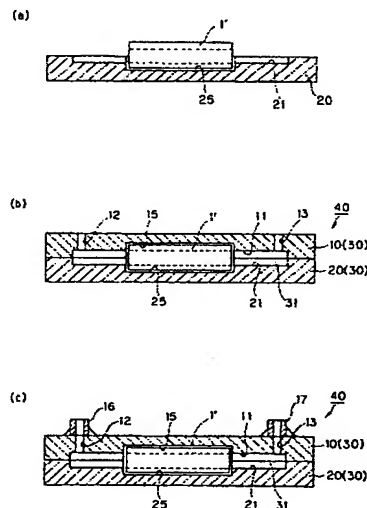
(54) 【発明の名称】 微小リアクタ

(57) 【要約】

【課題】微量の試料に触媒反応をさせる場として、精密な流路構造を備えて、且つ、製造の容易な微小リアクタを提供する。

【解決手段】第2基板10の溝21の拡張部25に触媒付き多孔質管1'を收容し、第1基板10の溝11と第2基板20の溝21とが相互に対峙するようにして、両基板10、20をとじ合わせて基材30を組み立てる。これにより、各基板10、20の表面に形成された半円形状の溝11、21が、一本の円形通路31を形成するようになる。この結果、一方の基板20に形成された溝に触媒付き多孔質管1'を設置した後、両基板をとじ合わせるといった簡易な工程に基づき、孔12から孔13に亘って貫通形成され、その通路途中に多孔質管(内周面に触媒を担持した多孔質セラミックス中空糸膜)1'を備えた微小リアクタ40が完成する。

【選択図】 図5



・【特許請求の範囲】

【請求項 1】

内周面に触媒を担持する多孔質セラミックス中空糸膜を、触媒反応に供される物質を含む流体の通路途中に備え、前記多孔質セラミックス中空膜の内周面に沿って前記流体の流路が形成されることを特徴とする微小リアクタ。

【請求項 2】

内部通路を形成する基材を有して、且つ、前記内部通路の通路途中に前記多孔質セラミックス中空糸膜が設置されることにより、前記多孔質セラミックス中空糸膜の内周面が触媒反応に供される物質を含む流体の通路の一部をなすことを特徴とする請求項 1 記載の微小リアクタ。

10

【請求項 3】

前記基材は、対峙する表面に溝を有する二枚の基板が張り合わされて形成され、且つ、前記二枚の基板の表面に形成された溝が結合して内部通路を内周面を形成することを特徴とする請求項 2 記載の微小リアクタ。

【請求項 4】

前記多孔質セラミックス中空糸膜の内周面に担持される触媒は、Cu、ZnO 及び Al₂O₃ を含むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の微小リアクタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

20

本発明は、微量の試料に触媒反応をさせる場を提供する微小リアクタに関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、生化学反応や化学反応を行うための微小リアクタ（マイクロリアクタ又はミリリアクタ）が開発されている。このような微小リアクタでは、流路径が数十 μm ～数 mm と小さいことから流路体積に対する表面積の割合（比表面積）が非常に大きい特徴がある。このため、伝熱特性に優れ、且つ、流路壁との相互作用が大きいことから、触媒反応に適した反応場である。また、使用する触媒量や反応物質も少なくよく、また、滞留時間の正確な制御が可能であり、供給流体の逆混合を最小限にできるという利点を有している。

【0003】

30

微小リアクタの製造方法としては、板状の基板にフォトリソグラフィとエッチングを利用する方法や、マイクロマシーニング（微細加工）技術などによって、幅と深さがそれぞれ 10 mm 以下の微小溝が形成される。流路は、微小溝を形成させた基板と、別の基板を接着、又は接合させることで形成される。

【0004】

このような微小リアクタとしては、例えば、特許文献 1 において、シリコン基板上に異方性エッチングによって微小溝を形成し、これと別のシリコン基板上に、基板を陽極接合する方法が開示されている。これを触媒反応へ応用する場合には、微小リアクタの流路壁に触媒が担持され、反応物質は流路を通過する際に触媒と反応する。流路壁への触媒の担持方法としては、前記微小溝の形成後に、ゾルゲル法、含浸法などの湿式担持法や、スパッタ法、CVD 法などの気相担持法などにより、微小溝全体あるいはその一部に触媒を担持し、その後、別の基板を接着して触媒付き微小リアクタが形成される。この他、微小リアクタ形成後に、流路に触媒入り流体を流通させ、路壁に触媒を担持する方法がある。

40

【0005】

【特許文献 1】

特開平 10-337173 号公報

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記公報記載の方法も含め、従来の方法では、平滑な流路内に触媒を担持するのが困難であり、また、担持できる触媒の量が極めて少ないという問題がある。このような問題に対し、例えば触媒を担持する流路の壁面を粗化し、触媒の担持量を増大する

50

方法も考えられる。しかし、このような方法では工程が煩雑になってしまうという新たな問題を生んでしまう。

【0006】

本発明は、このような実情に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、微量の試料に触媒反応をさせる場として、精密な流路構造を備えて、且つ、製造の容易な微小リアクタを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明は、(1)微小リアクタとして、内周面に触媒を担持する多孔質セラミックス中空糸膜を、触媒反応に供される物質を含む流体の通路途中に備え、前記多孔質セラミックス中空膜の内周面に沿って前記流体の流路が形成されることを特徴とする。 10

【0008】

多孔質セラミックス中空糸膜は、その外径や内径を精密に設定すること、また、表面に触媒を担持することが容易な基質である。同構成によれば、多孔質セラミックス中空糸膜の表面に触媒を担持するは容易であるため、その内周面に触媒を担持し、この中空糸膜を流体の通路途中に設置するといった簡易な工程に基づき、微量の試料に触媒反応をさせる場として、精密な流路構造を構築することができる。

【0009】

(2)また、内部通路を形成する基材を有して、且つ、前記内部通路の通路途中に前記多孔質セラミック中空糸膜が設置されることにより、前記多孔質セラミック中空糸膜の内周面が触媒反応に供される物質を含む流体の通路の一部をなすのが好ましい。 20

【0010】

同構成によれば、微量の流体であれ、多孔質セラミックスの内周面に沿って、漏れなく確実に通過させることができる。よって、微量の試料に触媒反応をさせる場として、一層精密な流路構造を構築することができる。

【0011】

(3)また、前記基材は、対峙する表面に溝を有する二枚の基板が張り合わされて形成され、且つ、前記二枚の基板の表面に形成された溝が結合して内部通路を内周面を形成するのが好ましい。 30

【0012】

同構成によれば、内部通路の形成や、多孔質セラミック中空糸膜の設置が容易となり、精密な流路構造を備えた微小リアクタをより簡易な工程に基づいて製造できるようになる。

【0013】

(4)また、前記多孔質セラミック中空糸膜の内周面に担持される触媒は、Cu、ZnO及びAl₂O₃を含むものであるのが好ましい。

【0014】

同構成によれば、多孔質セラミック中空糸膜への担持が容易な触媒を用いることになり、製造工程の一層の容易化が図られる。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を具体化した一実施の形態にあたる微小リアクタおよびその製造方法を、図面を参照して説明する。

【0016】

【多孔質セラミックス中空糸膜の製造方法】

先ず、微小リアクタの構成要素となる触媒付き多孔質管（触媒を担持した多孔質セラミックス中空糸膜）の製造方法について説明する。

【0017】

高分子物質の有機溶媒溶液を用意し、その溶液中にセラミックス粉末を高充填する。高分子物質と有機溶媒との組み合わせとしては、例えば以下の表に示す組み合わせを採用する 50

・のが好ましい。

【0018】

【表1】

高分子物質	有機溶媒
ポリスルホン	ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド
ポリエーテルスルホン	ジエチルアセトアミド、ジエチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、モルホリン、トリエチルホスフェート、ポリアクリルニトリ
芳香族ポリアミド	ジエチルアセトアミド、ジエチルホルムアミド
ポリ塩化ビニル	ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジエチルアセトアミド、ジエチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、アセトン
ポリフッ化ビニリデン	ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、トリエチルホスフェート
酢酸セルロース	ジメチルアセトアミド、アセトン

10

【0019】

かかる組合せからなる溶液に高充填するセラミック粉末としては、例えば粒径が約0.001~100 μ m程度に粉碎された Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 、 Si_3N_4 などの少なくとも一種を用いるのが好ましい。

【0020】

このようなセラミックス粉末を、約5~20重量部%程度の濃度に調製された高分子物質の有機溶媒溶液に、高分子物質とセラミックスとの総体積に対して約20~50体積%程度添加することにより、乾湿式製膜用の原液（以下、紡糸原液という）を得る。

20

【0021】

こうして得られた紡糸原液を芯液として、紡糸原液を凝固させる液体（例えば水）を二重管状のノズルの中心部から同時に噴射し、ゲル化浴（例えば水）中に導くことで中空糸膜を形成する。

【0022】

この中空糸膜を、電気炉で加熱し、焼成することによって、孔径1 μ m程度の細孔を有する多孔質セラミックス中空糸膜を得る。

30

【0023】

上記方法によって製造された多孔質セラミックス中空糸膜を数mm程度の長さに分断し、管状部材（多孔質管）1を得る（図1）。

【0024】

多孔質管1を、銅および亜鉛の混合溶液2中に浸漬した後（図2）、一旦乾燥させ、焼成する。その後さらに、多孔質管1を高温の水素中に晒し、還元処理することにより、内周面に触媒（ $Cu/ZnO/Al_2O_3$ ）を担持した多孔質セラミックス中空糸膜（触媒付き多孔質管）1'が完成する。

【0025】

【微小リアクタの製造方法】

40

次に、上記の方法によって得られた触媒付き多孔質管を構成要素とする微小リアクタの製造方法について説明する。

【0026】

上記の方法によって製造された触媒付き多孔質管は、基材の内部に形成される通路途中に設置する。ここで、触媒付き多孔質管を設置するための基材は、二枚の基板をとじ合わせて形成する。

【0027】

図3には、触媒付き多孔質管を設置するための基材を構成する二枚の基板のうち、一方の基板（第1基板）10の側面図（図3（a））、断面図（図3（b））及び下視図（図3（c））を示す。なお、断面図（図3（b））は側面図（図3（a））のIII-III

50

断面にあたる。また、図4には、触媒付き多孔質管を設置するための基材を構成する二枚の基板のうち、他の基板（第2基板）20の側面図（図4（a））、断面図（図4（b））及び上視図（図4（c））を示す。なお、断面図（図4（b））は側面図（図4（a））のI I I - I I I断面にあたる。

【0028】

図3および図4に示すように、各基板10、20の表面には半円形状の溝11、21が形成されている。第1基板10には、溝11の両端部において、基板の両面を貫通する孔12、13が形成されている。また、各基板10、20の溝11、21の中央部には、触媒付き多孔質管1' とほぼ同等の長さ、また、触媒付き多孔質の外径とほぼ同等の内径を有する拡張部15、25が形成されている。

10

【0029】

図5に示すように、第2基板10の溝21の拡張部25に触媒付き多孔質管1' を収容し（図5（a））、第1基板10の溝11と第2基板20の溝21とが相互に対峙するように、両基板10、20をとじ合わせて基材30を組み立てる（図5（b））。これにより、各基板10、20の表面に形成された半円形状の溝11、21が、一本の円形通路31を形成するようになる。

【0030】

すなわち、一方の基板に形成された溝に触媒付き多孔質管を設置した後、両基板をとじ合わせるといった簡易の工程に基づき、孔12から孔13に亘って貫通形成され、その通路途中に多孔質管（内周面に触媒を担持した多孔質セラミックス中空糸膜）1' を備えた微小リアクタ40が完成する。

20

【0031】

また、各孔12、13の開口端には、反応液の供給口および排出口となるガラス管16、17等を接着するのが好ましい。

【0032】

【実施例】

以下、本発明の微小リアクタや、その構成要素となる中空糸膜について、より具体的な実施例を説明するが、本発明はこれら実施例によりなんら限定されるものではない。

【0033】

【実施例】

30

ポリスルホン（ユニオンカーバイト社製品P-1700）20g、アルミナ微粉末（平均粒径0.3 μ m）350gおよびジメチルホルムアルデヒド250gを混合し、紡糸原液を調製した。この紡糸原液を凝固浴中に吐出し、ポリスルホンとアルミナの複合膜（中空糸膜）

を形成させた。この複合膜を1400℃で焼成し、外径1.2mm、内径0.8mm、気孔率45.8%のアルミナ多孔質管1を得た。この多孔質管1を硝酸銅と硝酸亜鉛の混合水溶液2中に浸漬し、乾燥後、焼成した後、水素中300℃で還元処理を行い、触媒付き多孔質管（Cu/ZnO/Al₂O₃）3を調製した。Cu/ZnOの担持量は基材長さ30mmに対して1.2mgであった。

【0034】

40

リアクタ基板（第1基板10）として、長さ100mm、幅20mm、厚さ5mmの切削加工用セラミック板を使用し、これに触媒付き多孔質管3の設置溝として直径1.25mmの半円形の溝を長さ30mm加工し、この両端に流路となる直径0.8mmの半円形の溝を長さ20mm加工した基板を2つ作製した。このうち、1つには、さらに溝の両端部には背面へ貫通する直径0.3mmの穴をあけ、供給口付きリアクタ基板（第2基板20）を作製した。

【0035】

触媒付き多孔質管3：30mmの外周部およびリアクタ基板（第1基板10）の溝周辺部にシリコン系耐熱接着剤を塗布し、触媒付き多孔質管3を挟んでリアクタ基板（第2基板20）と供給口付きリアクタ基板（第1基板10）を接着した。また、溝11の両端部に

50

設けた孔 12, 13 にガラス管 16, 17 を接着し、微小リアクタ 40 を作製した。

【0036】

250℃の恒温槽内に設置したリアクタの供給口からメタノールと水（モル比 2：1）の混合ガスを供給した結果、水素 $10 \text{ cm}^3 / \text{min}$ が含まれたガスが排出された。また、排出口以外からのガスの漏洩はみられなかった。

【0037】

【比較例】

第1基板 10 および第2基板 20 として、長さ 100 mm、幅 20 mm、厚さ 5 mm の切削加工用セラミック板を使用し、長さ 20 mm、直径 0.8 mm の半円形の溝 11, 21 を形成した。このうち、第1基板 10 には、溝 11 の両端部に背面へ貫通する直径 0.3 mm の穴をあけ、供給口 12 および排出口 13 を形成した。この2枚の基板 10, 20 に対して、溝 11, 21 の中央部分 30 mm 以外の部分にエポキシ系接着剤を塗布してマスクした後、硝酸銅と硝酸亜鉛の混合水溶液中に浸漬し、乾燥後、マスクを除去し、焼成した。その後、水素中 300℃で還元処理を行った。Cu/ZnO の担持量は 0.04 mg であった。

【0038】

基板 10, 20 の溝 11, 21 周辺部にシリコン系耐熱接着剤を塗布し、基板同士を接着した。また、溝 11 の両端部に設けた孔 12, 13 にガラス管 16, 17 を接着し、微小リアクタ 40 を作製した。

【0039】

実施例と同じ条件下でメタノールと水の混合ガスを供給した結果、水素 $0.5 \text{ cm}^3 / \text{min}$ が含まれたガスが排出された。また、排出口以外からのガスの漏洩はみられなかった。

【発明の効果】

本発明によれば、簡易な工程に基づき、微量の試料に触媒反応をさせる場として、精密な流路構造を構築することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態である微小リアクタの構成要素となるセラミックス中空糸膜の外観を示す斜視図。

【図2】銅および亜鉛の混合溶液中に浸漬された状態にある多孔質管を示す略図。

【図3】本発明の一実施の形態である微小リアクタの構成要素となる第1基板を示す略図。

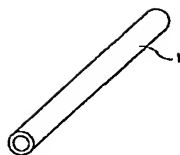
【図4】本発明の一実施の形態である微小リアクタの構成要素となる第2基板を示す略図。

【図5】本発明の一実施の形態である微小リアクタおよびその組立工程を示す略図。

【符号の説明】

- 1 アルミナ多孔質管
- 2 混合溶液
- 3 多孔質管
- 10 第1基板（リアクタ基板）
- 20 第2基板（リアクタ基板）
- 11, 21 溝
- 12, 13 孔
- 15, 25 拡張部
- 16, 17 ガラス管
- 30 基材
- 31 円形通路
- 40 微小リアクタ

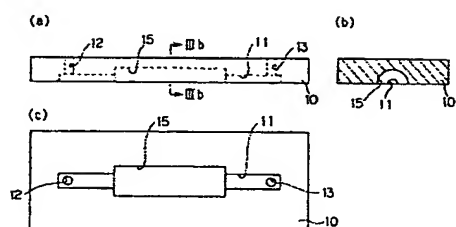
【図 1】



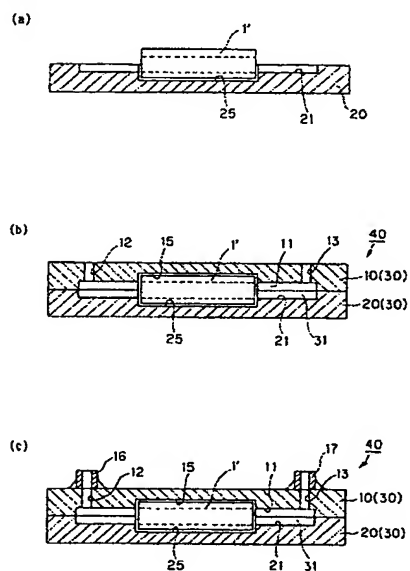
【図 2】



【図 3】



【図 5】



【図 4】

